

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroshi KAWAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-VINYL ALCOHOL COPOLYMER RESIN COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

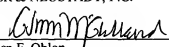
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-012802	January 22, 2001
Japan	2001-012803	January 22, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124JCT14 U.S. PRO
10/050928
01/23/03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 1月22日

出願番号
Application Number:

特願2001-012802

出願人
Applicant(s):

株式会社クラレ

2001年11月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3104785

【書類名】 特許願
 【整理番号】 R4712
 【提出日】 平成13年 1月22日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 B29C 47/80
 C08K 3/20

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内
 【氏名】 河合 宏

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内
 【氏名】 日笠 正雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内
 【氏名】 川原 孝春

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県岡山市海岸通 1 丁目 2 番 1 号 株式会社クラレ内
 【氏名】 坪井 俊雄

【特許出願人】

【識別番号】 000001085
 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

【代理人】

【識別番号】 100095555
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 池内 寛幸
 【電話番号】 06-6361-9334

【選任した代理人】

【識別番号】 100076576
 【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 公博

【選任した代理人】

【識別番号】 100107641

【弁理士】

【氏名又は名称】 鎌田 耕一

【選任した代理人】

【識別番号】 100110397

【弁理士】

【氏名又は名称】 厩丘 圭司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012162

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9911999

【ブルーの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 押出機に含水率が 0.5 重量%以上のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂を導入し、前記押出機内で、含水かつ溶融状態のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂に対し、無機微粒子の水分散液を配合して溶融混練することを特徴とするエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】 無機微粒子の水分散液中の固形分濃度が 0.1～50 重量%である請求項 1 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】 エチレンービニルアルコール共重合体樹脂 100 重量部に対する無機微粒子の配合量が 0.001～50 重量部である請求項 1 または 2 に記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 4】 無機微粒子が無機層状化合物および酸化ケイ素粒子から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1～3 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 5】 エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含有量が 3～70 モル%で、ケン化度が 80～100 モル%である請求項 1～4 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】 押出機に導入するエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の含水率が 0.5～70 重量%である請求項 1～5 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 押出機から吐出した直後の樹脂組成物の含水率が 5～40 重量%である請求項 1～6 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 8】 押出機に水を供給するか、押出機から水を除去するか、押出機への水の供給と押出機からの水の除去とを組み合わせることによって、押出機内で含水かつ溶融状態にあるエチレンービニルアルコール共重合体樹脂の含水率を

調整する、請求項 1～7 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 9】 押出機内の樹脂の溶融温度が 70～170℃である請求項 1～8 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 10】 押出機内で含水かつ溶融状態のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂に対し、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の添加剤を配合して溶融混練する請求項 1～9 のいずれかに記載のエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1～10 のいずれかに記載の方法によって得られたエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物を押出機から吐出し、ペレット状に切断した後、含水率が 1 重量%以下になるまで乾燥するエチレンービニルアルコール共重合体樹脂組成物ペレットの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エチレンービニルアルコール共重合体（以下、「EVOH」と略称する）樹脂組成物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

EVOH は、ガスバリアー性、耐油性、保香性、透明性などに優れている。この特性を利用して、EVOH は、フィルム、シート、ボトルなどに成形され、食品包装用途などで利用されている。

【0003】

従来から、無機物を添加すれば、EVOH の各種特性を改善できることが知られている。例えば、特開平 5-39392 号公報では、EVOH のガスバリアー性を向上させるために、水膨潤性フィロケイ酸塩が添加されている。同公報には、具体的には、上記ケイ酸塩（例えばモンモリロナイト）の水分散液に EVOH

とともにメタノールを加えてEVOHが溶解した溶液を調製し、この溶液を冷却固化し、粉碎し、さらに乾燥する方法が記載されている。メタノールの揮散は、作業環境上、問題となる。

【0004】

また例えば、特開2000-43038号公報では、EVOHを熔融成形する際の滑り性を改善するために、酸化珪素などの酸化物が添加されている。同公報には、EVOH溶液に酸化物微粒子を添加してから凝固液中で析出させるEVOH樹脂組成物の製造方法が開示されている。ここでも、析出工程におけるアルコールの揮散が作業環境上の問題を引き起こす。

【0005】

特開平10-158412号公報にも、EVOHなどのビニルアルコール共重合体にモンモリロナイトなどの粘土鉱物を添加することが提案されている。同公報には、具体的には、乾燥状態の粘土鉱物を添加したビニルアルコール共重合体を押出機内で熔融および混練してから、さらに水を添加する方法が記載されている。この方法では、ビニルアルコール共重合体を高温で熔融混練する必要があるから（同公報の実施例ではEVOHを220℃にまで加熱している）、特にEVOHを用いる場合には、熱劣化による着色が問題となる。

【0006】

特開2000-191874号公報には、モンモリロナイトなどの水膨潤性層状無機化合物と、含水率が25～50重量%のEVOHとを押出機内で熔融混合する方法が提案されている。この方法においても、無機化合物は、粉体として添加されている。この方法では、含水状態のEVOHを用いているため、熔融混練する温度は低くてよい。しかし、押出機内に粉体を配合して機械的に混練するだけでは、無機化合物の分散性と劈開とを十分に得ることが容易ではない。また、EVOHに含有された水により無機化合物を膨潤させる必要があるが、その一方で高すぎる含有率はEVOHの成形を困難にするため、EVOHの含水率を比較的狭い範囲内に制御する必要もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、押出機内におけるEVOHへの無機物の添加方法を改善し、EVOHの熱劣化を抑制しながらさらに良好な無機物の分散性を得ることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明のEVOH樹脂組成物の製造方法は、押出機に含水率が0.5重量%以上のEVOHを導入し、前記押出機内で、含水かつ溶融状態のEVOHに対し、無機微粒子の水分散液を配合して溶融混練することの特徴とする。

【0009】

本発明によれば、含水状態で溶融するためにEVOHを低温で溶融できる。このため、EVOHの熱劣化を抑制できる。また、含水状態で溶融しているEVOHに水分散液として無機微粒子を配合すると、粉体として配合した場合よりも、無機微粒子をより均一に分散させることができる。特にモンモリロナイトなど水膨張性を有する無機物は、水に分散させると劈開が促進されるため、水分散液として添加することにより、EVOHの酸素バリア性が向上する。さらに、水分散液として配合すると、粉体として配合する場合よりも、配合量の連続制御が容易になるという利点も得られる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

本発明の製造方法では、無機微粒子の水分散液中の固形分濃度が0.1～50重量%、さらに0.5～40重量%、特に1.0～30重量%であることが好ましい。上記濃度が低すぎると、添加効果が十分に得られず、また系内に過剰の水を添加することになるため、脱水スリットから樹脂が漏れたり、ストランドが発泡するなどして押出不良の原因となる。逆に高すぎると、微粒子の再凝集により分散性が低下し、外観不良や酸素バリア性低下の原因となる。

【0011】

本発明の製造方法における無機微粒子の配合量は、無機微粒子の種類によって

異なるが、一般には、EVOH100重量部に対して無機微粒子の配合量を0.001~50重量部とするとよい。配合量が低すぎると配合の効果が得られにくく、逆に高すぎると溶融成形に支障を来す場合がある。かかる観点から、無機微粒子の上記配合量は、0.005~30重量%、特に0.01~10重量%が好適である。

【0012】

無機微粒子の種類は、水に分散可能であれば特に限定されず、例えばガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズなどのガラス系フィラー、ゼオライト、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン、二酸化ケイ素、チタン酸カリウム、ワラストナイト、酸化亜鉛、硫酸バリウム、カーボンファイバーおよび無機層状化合物から選ばれる少なくとも1種を例示することができる。

【0013】

EVOHのバリア性の改善を目的とする場合には、無機層状化合物を用いるとよい。ここで、無機層状化合物とは、原子が共有結合などによって強く結合して密に配列したシート状物を形成し、これらシート状物がファンデルワールス力、静電気力などによってほぼ平行に積み重なった構造を有する化合物をいい、例えば、雲母類、タルク、マイカ、カオリナイト、モンモリロナイト、パーミキュライトなどが該当する。無機層状化合物は、天然品であっても合成品であってもよい。

【0014】

無機層状化合物としては、水に浸漬することにより膨潤または劈開する膨潤性無機化合物が好ましく、パーミキュライト、モンモリロナイト、層間にリチウム、ナトリウムなどがインターカレートされた合成膨潤性フッ素雲母などが好適である。特に、モンモリロナイト、合成膨潤性フッ素雲母は、劈開性および操作性に優れている。なお、ここで、膨潤とは、大過剰の水に浸漬した際に、X線回折法で測定した層間隔が広がることをいい、劈開とは、同様の操作を加えた場合、層相互の間隔を示すピークが、小さくなるまたは消滅するような挙動を示すことをいう。

【0015】

無機層状化合物の重量平均アスペクト比 (α) は、3以上、さらに5以上、特に10以上が好ましい。3未満のアスペクト比では、酸素バリア性付与効果が十分に得られない場合がある。ここで、無機層状化合物の重量平均アスペクト比 (α) とは、重量平均フレーク径 l と重量平均フレーク厚さ d とから、(1) 式を用いて算出される値である。

【0016】

$$\alpha = l / d \quad (1)$$

【0017】

(1) 式における無機フィラーの重量平均フレーク径 l は、粉体を各種目開きのマイクロシブまたはフルイで分級し、その結果を Rosin-Rammlar 線図にプロットし、測定に供した粉体の全重量の50重量%が通過するマイクロシブまたはフルイの目開き l_{50} に相当する値である。すなわち粉体の重量平均フレーク径 l は(2) または(3) 式で定義される。

【0018】

$$l = l_{50} \quad (\text{マイクロシブの場合}) \quad (2)$$

$$l = 2^{0.5} \times l_{50} \quad (\text{フルイの場合}) \quad (3)$$

【0019】

粉体のうち、粒度の大きい部分についてはフルイによって分級し、粒度の細かい部分についてはマイクロシブによって分級すればよい。

【0020】

一方、無機フィラーの重量平均フレーク厚さ d とは、C. E. Capes らの報告による水面単粒子膜法 {C. E. Capes and R. C. Coleman, Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 12, No. 2, P. 124-126 (1973)} により測定されるフレークの水面での占有面積 S を用いて以下の(4) 式より算出される値である。

【0021】

$$d = W / \{ \rho (1 - \varepsilon) \cdot S \} \quad (4)$$

【0022】

ここで、 W は測定に供した粉体の重量、 ρ は粉体の比重、 $(1 - \varepsilon)$ は粉体が

- ・水面上で最密充填状態をとった場合の占有率である。

【0023】

本発明の方法は、上記程度に重量平均アスペクト比 (α) が高い無機層状化合物の配合に特に適している。上記のように、モンモリロナイトなど水膨潤性を有する無機物は、水に分散させると劈開が促進されるため、水分散液として添加するとEVOHの酸素バリア性が向上する。

【0024】

無機層状化合物の重量平均フレーク径 l は、 $10\mu\text{m}$ 以下、さらに $8\mu\text{m}$ 以下、特に $6\mu\text{m}$ 以下が好ましい。重量平均フレーク径 l が $10\mu\text{m}$ を超えると、水分散液での分散安定性が悪化するとともに、成形品の透明性が劣化するおそれがある。

【0025】

無機層状化合物を用いる場合、その配合量は、EVOH100重量部に対して0.1~10重量部が好適である。0.1重量部未満ではバリア性改善の効果が十分に得られず、10重量部を超えると樹脂全体の粘度が増大して成形が困難になり、成形体にピンホールが発生しやすくなるからである。

【0026】

EVOHのフィルム、シートを巻き取ったり、重ね合わせたりすると、表面が互いに粘着（ブロッキング）して、皺などの原因になることがある。このような場合には、ブロッキング防止剤として、酸化ケイ素粒子を添加して成形品のスリップ性を改善するとよい。

【0027】

酸化ケイ素粒子としては、合成シリカ粒子、特にケイ酸のゲル化によりSi-O結合の3次元網目構造を形成させた多孔質合成シリカが好適である。酸化ケイ素粒子の平均粒子径は、 $10\mu\text{m}$ 以下、さらに $5\mu\text{m}$ 以下、特に $3\mu\text{m}$ 以下が好適である。平均粒子径が $10\mu\text{m}$ を超えると、水分散液における分散安定性が悪化するとともに、成形品の透明性が劣化するおそれがある。

【0028】

酸化ケイ素粒子を用いる場合、その配合量は、EVOH樹脂100重量部に對

して0.01～10重量部が好適である。0.01重量部未満ではスリップ性改善の効果が十分に得られない場合があり、10重量部を超えると酸化ケイ素粒子の凝集が生じて成形体の透明性が劣化しやすくなる。

【0029】

以上のように、無機微粒子としては、無機層状化合物および／または酸化ケイ素粒子が好適であるが、上記に例示したその他の無機微粒子を単独で、あるいは無機層状化合物および酸化ケイ素粒子から選ばれる少なくとも1種とともに、用いても構わない。

【0030】

以下、図1を参照して押出機内でのEVOHの熔融および混練についてさらに具体的に説明する。図1には、本発明の一実施形態の説明を容易にするために、2軸押出機のシリンダとその内部に配置されるスクリーとを並べて示す。まず、2軸押出機の原料供給部1から含水状態のEVOHを供給する。含水状態で加熱されて熔融ないし半熔融状態となったEVOHは、フルフライトスクリー部7aによって前方（図示右方向）へと送られ、脱液部2において過剰の水分が絞られる。次いで、EVOHは、逆フライトスクリー部8aで混合されてから、フルフライトスクリー部7bに送られ、ベント口3から水蒸気が放出されて樹脂の含水率がさらに調整される。

【0031】

引き続いて、EVOHは、逆フライトスクリー部8bに送られ、微量成分添加部4から供給された添加剤（例えばカルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種）と熔融混練される。脱液されてはいるが、添加剤と混練されるEVOHは依然として含水状態にある。

【0032】

さらに、含水かつ熔融状態にあるEVOHは、フルフライトスクリー部7cを経て逆フライトスクリー部8cに送られ、無機微粒子添加部5から水分散液として供給される無機微粒子と熔融混練される。なお、樹脂の温度は、さらに後段の最終のフルフライトスクリー部7dに配置された温度センサー6により測

定した温度に基づいて制御される。

【0033】

無機微粒子は、必要に応じて行われる押出機内における洗浄の後に、EVOHに添加することが好ましい。無機微粒子は、カルボン酸などその他の添加剤よりも後に添加すると、添加剤の量の制御が容易となる。無機微粒子が添加剤をトラップするものである場合、無機微粒子を先に添加すると、添加剤の量の制御が困難となることがある。

【0034】

EVOHとしては、エチレン-ビニルエステル共重合体をケン化して得たものを用いればよい。エチレン含有量は、通常3～70モル%が好適であるが、ガスバリア性と溶融成形性に優れた成形物を得るという観点からは、エチレン含有量は、10～60モル%、さらに20～55モル%、特に25～55モル%が好ましい。EVOHにおけるビニルエステル成分のケン化度は、通常80～100モル%が好適であるが、ガスバリア性に優れた成形物を得るという観点からは、95モル%以上、特に99モル%以上が好ましい。

【0035】

一方、エチレン含有量3～20モル%のEVOHは、水溶性を付与したEVOHとして好適に用いられる。このEVOHを含む水溶液はバリア性、塗膜成形性に優れ、コート材料として用いることができる。また、ケン化度80～95モル%のEVOHは、溶融成形性を改善するために好適に用いられる。このEVOHは単独で用いてもよいが、ケン化度が99モル%を超えるEVOHとブレンドして用いることもできる。

【0036】

エチレン含有量が3～20モル%のEVOHおよびケン化度80～95モル%のEVOHは、いずれも、単にEVOHのメタノール溶液を凝固浴にストランド状に押し出したのでは、安定した形状のペレットを得ることが困難である。しかし、本発明を適用すれば、上記EVOHについても、ペレットを安定して製造し、かつEVOHに添加する無機微粒子を均一化できる。

【0037】

なお、EVOHのエチレン含有量が3モル%未満では溶融成形性が悪く、耐水性、耐熱水性、高湿度下でのガスバリア性が低下するおそれがある。一方、70モル%を超える場合は、バリア性や印刷適性などが不足する場合がある。また、ケン化度が80モル%未満では、バリア性、耐着色性、耐湿性が十分に得られない。

【0038】

押出機に投入するEVOHの含水率は、0.5重量%以上であればよいが、5重量%以上、さらに7重量%以上が好ましい。乾燥状態のEVOHの融点よりも低い温度でEVOHを溶融できるからである。こうして、押出機内におけるEVOHの熱劣化を抑制できる。

【0039】

一方、押出機に投入するEVOHの含水率は、70重量%以下、さらに60重量%以下、特に50重量%以下が好ましい。含水率が70重量%を超えると、EVOH組成物において、樹脂と樹脂に含有される水とが相分離を起こしやすくなる。水が相分離を起こすと、樹脂表面が濡れ状態となって摩擦が大きくなるため、押出機ホッパー内でブリッジが発生しやすくなり、ペレットの生産性に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0040】

押出機に投入する前にEVOHの含水率を調整する方法としては、特に限定されない。含水率を上げるためには、樹脂に水をスプレーする方法、樹脂を水中に浸漬させる方法、樹脂を水蒸気と接触させる方法などを採用すればよい。一方、含水率を下げるためには、各種の乾燥方法を用いればよく、例えば、流動式熱風乾燥機、静置式熱風乾燥機を用いて乾燥する方法を採用すればよい。ただし、乾燥斑を低減するという観点からは流動式熱風乾燥機を使用することが好ましい。なお、熱劣化を抑制するために、乾燥温度は120℃以下が好適である。

【0041】

押出機に投入するEVOHの形状は特に制限されない。凝固浴中に析出させたストランドをカットして得られるペレットが好適であるが、EVOHのペーストが不定形に凝固したクラム状析出物などを用いてもよい。EVOHのペーストを

直接押出機に投入しても構わない。

【0042】

押出機内における洗浄により、EVOHからケン化触媒残渣を除去することもできる。具体的には、押出機の少なくとも1箇所から洗浄液を注入して、EVOHを洗浄し、注入部よりも下流側の少なくとも1箇所から洗浄液を排出すればよい。従来は、樹脂ペレットを固体状態のまま洗浄容器に入れて洗浄液と接触させることにより、ペレット内部からの拡散に頼ってケン化触媒残渣を抽出していた。しかし、押出機内において同時に洗浄を行うと、効率良くかつ省スペースで洗浄できる。

【0043】

押出機に供給するEVOHに含まれるケン化触媒残渣は、典型的には、アルカリ金属イオンである。そして、このアルカリ金属イオンの含有量が金属換算で0.1～5重量%の範囲である場合に、押出機内における上記洗浄方法を適用すると大きな効果が得られる。含有量が0.1重量%未満では、従来の洗浄方法を適用した場合と大差はなく、逆に5重量%を超えると、十分な洗浄を行うためにはスクリー長さ(L)/スクリー径(D)の大きい押出機が必要となってコストアップとなる。上記含有量は、0.2重量%以上、特に0.5重量%以上が好適であり、さらに、4重量%以下、特に3重量%以下が好適である。

【0044】

なお、洗浄後のEVOHに含まれるアルカリ金属イオンは、金属換算で0.05重量%以下、さらに0.04重量%以下、特に0.03重量%以下が好適である。0.05重量%を超えてアルカリイオン金属イオンが残留すると、EVOHの熱安定性が劣化することがある。

【0045】

この場合に使用される洗浄液は、ケン化触媒残渣を除去できるものであれば特に限定されず、例えば水を用いることもできるが、25℃におけるpKaが3.5以上の酸の水溶液が好適である。上記pKaが3.5未満の酸の水溶液を用いると、EVOHの耐着色性や層間接着性が十分に得られない場合がある。pKaが3.5以上の酸としては、カルボン酸、特に酢酸が好適である。酢酸水溶液に

おける酢酸濃度は、0.01～10g/リットル、特に0.1～2g/リットルが好ましい。また、洗浄液の注入量は、EVOH1kgあたり0.1～100リットル程度が好適である。

【0046】

洗浄液の注入方法は、押出機に注入できれば特に限定されず、例えばブランチャーポンプなどを用いて圧入すればよい。洗浄液の排出方法は、注入部よりも下流側において押出機から液体を排出できれば特に限定されず、例えば脱水スリットや脱水孔を用いればよい。なお、複数の注入部、複数の排出部を配置しても構わない。

【0047】

また、本発明では、上記のように、EVOHの洗浄を行った後で、あるいは洗浄を行わずに、含水状態のEVOHを脱水または脱気してもよい。具体的には、押出機の少なくとも1箇所から水（液体または気体（水蒸気））を排出するとよい。水の排出は、特に限定されないが、例えば、押出機のシリンダーに配置された脱水スリット、脱水孔またはペント口を用いて行えばよい。

【0048】

ただし、水の排出には、脱水スリットまたは脱水孔の採用が好ましい。液体、気体のいずれであっても排出可能であって、含水率が高い樹脂から効率的に水分を除去できるからである。これに対し、ペント口（減圧下に水蒸気を除去する真空ペント、常圧下に水蒸気を除去するオープンペント）は、一般に水蒸気しか排出できない。また、ペント口に付着した樹脂が劣化して押出機内に混入する可能性にも配慮する必要がある。なお、脱水孔からは溶融樹脂がはみ出ることがあるため、かかる観点からは脱水スリットがより好適である。脱水スリットとしては、ウェッジワイヤー式脱水スリット、スクリーンメッシュ式脱水スリットなどが挙げられる。

【0049】

上記に例示した脱水手段は、単独で用いてもよいが、同一種類のものを複数用いてもよく、あるいは異なる種類のものを組み合わせて用いてもよい。例えば、含水率の多い樹脂から脱水スリットを用いて水分をある程度除去してから、その

下流側でベント口からさらに水分を除去すると合理的に脱水できる。

【0050】

こうして、必要に応じて洗浄、脱水および／または脱気の各工程を行った後、押出機内において、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる添加剤を、単独で添加してもよいことは勿論であるが、実施態様に応じて選択した複数種を添加することにより、EVOHの各種性能を改善するとよい。

【0051】

EVOHにカルボン酸を添加すると、熱安定性を改善できる。カルボン酸としては、25℃における pK_a が3.5以上であるものが好適である。上記 pK_a が3.5未満のカルボン酸を添加すると、EVOH樹脂組成物のpHの制御が困難となって、耐着色性や層間接着性が十分に得られない場合がある。カルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、クエン酸、酢酸、乳酸などが例示できるが、コストなどを考慮すると、酢酸または乳酸が好ましい。

【0052】

カルボン酸の含有量は、乾燥したEVOH樹脂組成物ペレットにおいて、10～5000ppmが好ましい。カルボン酸の含有量が10ppm未満であると、溶融成形時の耐着色性が十分に得られないことがあり、逆に5000ppmを超えると、層間接着性が不十分となるおそれがある。カルボン酸の含有量の下限は好適には30ppm以上、さらに好適には50ppm以上である。一方、カルボン酸の含有量の上限は好適には1000ppm以下であり、さらに好適には500ppm以下である。

【0053】

EVOHにリン酸化合物を添加すると、熱安定性を改善できる。乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のリン酸化合物の含有量は、リン酸根換算で1～1000ppmが好ましい。リン酸化合物を適切な範囲で添加することにより、成形体の着色やゲル・ブツの発生を抑制することが可能となる。リン酸化合物の添加による上記改善効果は、EVOH樹脂組成物ペレットを用いたロングラン成形時および成形物の回収時に特に顕著となる。リン酸化合物としては、リン酸、亜リン酸

などの各種の酸やその塩などが例示できるが、これらに限定されない。リン酸塩は、第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていてもよく、そのカチオン種も特に限定されないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でも、リン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムとしてリン酸化合物を添加することが好ましい。

【0054】

乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のリン酸化合物の含有量は、リン酸根換算で表示して、10ppm以上、特に30ppm以上がより好ましく、さらに500ppm以下、特に300ppm以下がより好ましい。かかる範囲のリン酸化合物を含有させると、より着色が少なく、よりゲル化しにくいペレットを得ることができる。なお、リン酸化合物の含有量が1ppm未満であると、溶融成形時の着色抑制効果が十分に得られないことがある。特に、熱履歴を重ねるときにその傾向が顕著となるために、ペレットを成形して得られた成形体が、回収性に乏しいものとなる場合がある。一方、リン酸化合物の含有量が1000ppmを超えると成形体のゲル・ブツが発生しやすくなる。

【0055】

EVOHにホウ素化合物を添加すると、EVOHの熱安定性や機械的性質を向上させることができる。これは、EVOHとホウ素化合物との間にキレート化合物が生成するためであると考えられる。ホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類などが挙げられるが、これらに限定されない。ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これら化合物の中では、オルトホウ酸（以下、単に「ホウ酸」と称する）が好適である。

【0056】

乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のホウ素化合物の含有量は、ホウ素換算で10～2000ppm、さらに50～1000ppmが好ましい。10ppm未

満ではホウ素化合物を添加することによる熱安定性の改善効果が十分に得られないことがあり、2000ppmを超えるとゲル化しやすく、成形性不良となるおそれがある。

【0057】

EVOHにアルカリ金属塩を添加すると、層間接着性や相容性を効果的に改善できる。乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のアルカリ金属塩の含有量は、アルカリ金属元素換算で5~5000ppm、さらに20~1000ppm、特に30~750ppmが好ましい。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪酸カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、磷酸塩、金属錯体などが挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウム、磷酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩などが挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、磷酸ナトリウムが好適である。

【0058】

EVOHにアルカリ土類金属塩を添加すると、耐着色性の改善効果が若干低下するものの、ペレットの溶融成形時において、熱劣化した樹脂の成形機のダイへの付着量を低減することが可能となる。アルカリ土類金属塩としては、特に限定されないが、マグネシウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、ベリリウム塩などが挙げられ、マグネシウム塩およびカルシウム塩が好適である。アルカリ土類金属塩のアニオン種は、特に限定されないが、酢酸アニオンやリン酸アニオンが好適である。

【0059】

乾燥EVOH樹脂組成物ペレット中のアルカリ土類金属塩の含有量は、同金属換算で10~1000ppm、さらに20~500ppmが好適である。アルカリ土類金属の含有量が10ppm未満の場合はロングラン性の改善効果が不十分となることがあり、1000ppmを超えると樹脂溶融時の着色を十分に抑制できないことがある。

【0060】

押出機内において、カルボン酸など上記添加剤を配合すると、これらの添加剤を均一に混練できる。こうして、溶融成形時の押出機のモータートルクおよびそのトルク変動が小さい方法により、押出安定性、耐着色性およびロングラン性に優れ、ゲル・ブツの発生およびダイ付着量が少ないEVOH樹脂組成物ペレットを得ることができる。また、上記の添加剤は、EVOHが含水かつ溶融状態となっている位置へと供給すると、上記効果が十分に得られる。また、押出機の混練部に供給すると、添加剤がより均一に配合されやすくなる。

【0061】

カルボン酸など上記添加剤の添加方法は特に限定されない。押出機内に乾燥粉末として添加する方法、溶媒を含浸させたペースト状で添加する方法、液体に懸濁させた状態で添加する方法、溶媒に溶解させて溶液として添加する方法などが例示されるが、添加量の制御や、EVOH中に添加剤を均質に分散させる観点からは、添加剤を溶媒に溶解させた溶液として添加する方法が特に好ましい。この場合、溶媒は特に限定されないが、添加剤の溶解性、コスト的なメリット、取り扱いの容易性、作業環境の安全性などを考慮すると、水が好適である。また、上記添加剤は、押出機の1箇所から添加してもよいが、2箇所以上から添加しても構わない。溶液の注入方法は、洗浄液と同様、特に限定されない。この点は、無機微粒子の水分散液についても同様である。

【0062】

EVOHに対して、上記添加剤を溶液として添加する際には、EVOHの乾燥重量100重量部に対して、溶液の添加量の下限は1重量部以上、さらに3重量部以上、特に5重量部以上が好ましい。また、溶液の添加量の上限は、EVOHの乾燥重量100重量部に対して、50重量部以下、さらに30重量部以下、特に20重量部以下が好ましい。溶液の添加量を1重量部未満とすると、一般に、溶液の濃度が高くなって添加剤の分散性の改善効果が十分に得られないことがある。一方、溶液の添加量を50重量部よりも大きくすると、EVOHの含水率の制御が困難となることがあり、押出機内で樹脂と樹脂に含有される水とが相分離しやすくなる。

【0063】

従来からEVOHを処理溶液に浸漬させる処理方法は知られていたが、このような方法では、EVOHのクラム状析出物などについては良好な品質の製品を得ることが困難であった。しかし、押出機内で配合すると、かかる形態のEVOHについてもカルボン酸などの添加剤を均質に添加することが可能となり、安定した品質のEVOH樹脂組成物ペレットを得ることができる。

【0064】

押出機内における樹脂温度は、70～170℃であることが好ましい。樹脂温度が70℃未満の場合は、EVOHが完全に溶融しないおそれがある。樹脂温度は、80℃以上、特に90℃以上が好適である。一方、樹脂温度が170℃を超えると、EVOHが熱劣化を受けやすくなる。さらに、樹脂温度が170℃を超えると水分の蒸発が激しくなるため、好適な分散液濃度または水溶液濃度でEVOHと混合することが困難となる。かかる観点から、樹脂温度は、150℃以下、さらに130℃以下が好適である。樹脂温度の調整方法は、特に限定されないが、押出機内シリンダの温度を適切に設定する方法が好ましい。

【0065】

なお、樹脂温度は、押出機シリンダに設置した温度センサーにより測定した温度を適用して判断すればよい。温度センサーの設置場所は、押出機先端部吐出口近傍が適当である。

【0066】

押出機吐出直後のEVOH樹脂組成物の含水率は5～40重量%、特に5～35重量%が好ましい。押出機吐出直後のEVOH樹脂組成物の含水率が40重量%を超えると、樹脂と樹脂に含有される水とが相分離を起こしやすくなる。相分離が生じると押出機吐出後のストランドが発泡しやすくなる。一方、押出機吐出直後のEVOH組成物の含水率が5重量%未満であると、押出機内において加熱によるEVOHの劣化を抑制する効果が不十分となって、EVOHペレットの耐着色性が十分に得られない場合がある。含水率は、押出機に水を供給するか、押出機から水を除去するか、押出機への水の供給と押出機からの水の除去とを組み合わせることによって調整される。押出機には、洗浄液、水分散液、水溶液などとしても水が供給されるため、これらも考慮して、水の供給量および排出量を調

・ 整するとよい。

【0067】

押出機から吐出されたEVOH樹脂組成物をペレット化する方法は、特に限定されないが、樹脂組成物をダイスからストランド状に凝固浴中に押し出し、適切な長さでカットするとよい。ペレットの取り扱いを容易にするために、ダイスの口径は2～5mmφ（φは直径。以下同じ）が好適であり、ストランドは1～5mm程度の長さでカットするとよい。

【0068】

得られたペレットは、通常、乾燥工程に供される。乾燥後のEVOH樹脂組成物ペレットの含水率は、1重量%以下、さらに0.5重量%とすることが好ましい。乾燥方法は特に限定されないが、静置乾燥法、流動乾燥法などが好適であり、幾つかの乾燥方法を組み合わせた多段階の乾燥工程を適用してもよい。中でも、まず流動乾燥法で乾燥し、引き続いて静置乾燥法で乾燥する方法が好ましい。

【0069】

EVOH樹脂組成物ペレットを単に処理液に浸漬して処理すると、処理後のEVOHの含水率は、通常、40～70重量%程度にまで至る。しかし、本発明のように、EVOHを押出機で溶融し、この押出機内で必要な処理剤を添加することとすると、押出機吐出直後のEVOH樹脂組成物の含水率を容易に調整できる。EVOH樹脂組成物における含水率は、好ましくは5～40重量%である。このような含水率の小さいペレットを用いると、乾燥工程におけるエネルギー消費を削減することもできる。

【0070】

含水率が40重量%を超えるペレットは、乾燥温度を100℃以上にすると、ペレット同士の融着が発生することがある。この点においても、押出機内での添加物の配合は有利である。

【0071】

上記方法により得られたEVOH樹脂組成物ペレットに、重合度、エチレン含有率およびケン化度の異なるEVOHをブレンドし溶融成形することも可能である。また、このペレットに他の各種可塑剤、安定剤、界面活性剤、色剤、紫外線

・ 吸収剤、帯電防止剤、乾燥剤、架橋剤、金属塩、充填剤、各種繊維等の補強剤などを適量添加することも可能である。上記EVOH樹脂組成物ペレットは、押出機のモータートルクおよびそのトルク変動が小さく、押出安定性に優れているため、実施態様によっては滑剤の使用量を大幅に低減すること、あるいは滑剤を使用しないことを可能とする。

【0072】

EVOH以外の熱可塑性樹脂を、本発明の目的を阻害しない範囲で適量配合することも可能である。熱可塑性樹脂としては各種ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレンと炭素数4以上の α -オレフィンとの共重合体、ポリオレフィンと無水マレイン酸との共重合体、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、またはこれらを不飽和カルボン酸またはその誘導体でグラフト変性した変性ポリオレフィンなど）、各種ナイロン（ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-6/6, 6共重合体など）、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアセタールおよび変性ポリビニルアルコール樹脂などが用いられる。

【0073】

得られたEVOH樹脂組成物ペレットは、溶融成形によりフィルム、シート、容器、パイプ、繊維など、各種の成形体に成形される。これらの成形体は、再使用の目的で粉碎し再度成形してもよい。また、フィルム、シート、繊維などを一軸または二軸延伸することも可能である。溶融成形法としては、押出成形、インフレーション押出、ブロー成形、溶融紡糸、射出成形などを適用できる。溶融温度は、共重合体の融点などにより適宜選択すればよいが、150～270℃程度が好ましい。

【0074】

上記EVOH樹脂組成物ペレットは、フィルム、シートなどとして成形され、他の層との多層構造体として実用に供してもよい。多層構造体としては、特に限定されないが、EVOH樹脂組成物をE、接着性樹脂をAd、熱可塑性樹脂をT

で表わすと、 $E/Ad/T$ 、 $T/Ad/E/Ad/T$ などが挙げられる。各層は、単層であってもよい、多層であってもよい。

【0075】

上記多層構造体は、そのまま各種の形状へと成形してもよいが、物性を改善するために延伸処理を施してもよい。延伸処理を施すと、破断、ピンホール、延伸ムラ、デラミなどが生じない延伸フィルム、延伸シートなどとすることができる。延伸は、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、一般には、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好となる。延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法などの他、深絞成形、真空成形などのうち延伸倍率の高いものを採用してもよい。二軸延伸の場合は、同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれを適用してもよい。延伸温度は、例えば80～170℃、好ましくは100～160℃である。本発明を適用して無機微粒子を均一に分散させたEVOH樹脂組成物は、延伸により分散した無機微粒子が配向し、酸素バリア性が向上する。特に、二軸延伸する場合に酸素バリア性の向上が顕著に見られる。

【0076】

延伸が終了した後、熱固定を行うとよい。熱固定は、従来から行われてきた方法により実施すればよく、例えば、延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80～170℃、好ましくは100～160℃で2～600秒間程度処理すればよい。得られた延伸フィルムは、必要に応じ、冷却処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液または溶融コート処理、製袋加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工などを行ってもよい。

【0077】

【実施例】

実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、水はすべてイオン交換水を使用した。

【0078】

(1) 含水率の測定

試料とする含水EVOH20gをよく乾燥した秤量ビンに取り、熱風乾燥機で

120℃、24時間乾燥し、乾燥前と乾燥後のEVOHの重量変化から、下記式を用いてEVOHの含水率を求めた。

【0079】

含水率(重量%) = { (乾燥前重量 - 乾燥後重量) / 乾燥前重量 } × 100

【0080】

(2) 添加した微量成分の定量

以下に示す方法に従って、定量を行った。なお、以下の「乾燥チップ」とは、押出機内で、カルボン酸、ホウ素化合物、リン酸化合物、アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩から選ばれる少なくとも1種が添加されたEVOH樹脂組成物ペレットを、流動式熱風乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥し、引き続き静置式熱風乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥して得たものである。

【0081】

(2-a) 酢酸の定量

試料とする乾燥チップ20gをイオン交換水100mlに投入し、95℃で6時間加熱抽出した。抽出液にフェノールフタレインを指示薬として1/50規定のNaOHで中和滴定し、酢酸含有量を定量した。

【0082】

(2-b) Kイオンの定量

試料とする乾燥チップ10gを0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、Kイオンの量を定量した。カラムは、(株)横河電機製「ICS-C25」を使用し、溶離液は5.0mMの酒石酸と1.0mMの2,6-ピリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際しては塩化カリウム水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたKイオンの量から、乾燥チップ中のアルカリ金属塩の量およびアルカリ土類金属の量を金属換算の量で得た。

【0083】

(2-c) ホウ素化合物の定量

試料とするチップにNa₂CO₃水溶液を加え、白金るつぽで600℃で灰化させた。得られたサンプルに塩酸を加えて溶解し、ICP発光分光分析法によりホ

・ウ素化合物の含有量をホウ素換算で定量した。

【0084】

(2-d) リン酸イオンの定量

試料とする乾燥チップ10gを0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオンの量を定量した。カラムは、(株)横河電機製「ICS-A23」を使用し、溶離液は2.5mMの炭酸ナトリウムと1.0mMの炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたリン酸イオンの量から、リン化合物の含有量をリン酸根換算で得た。

【0085】

(3) メルトインデックス (MI)

ASTM-D1238に準じ、メルトインデクサーを使用し、温度190℃、荷重2160gの条件にて測定した。

【0086】

(4) 単層製膜試験

(4-a) フィルム外観

下記仕様の押出機を使用してEVOH乾燥ペレットの単層製膜を行い、フィルム外観を評価した。評価は製膜開始から1時間後のフィルム外観を目視にて判定した。

【0087】

(押出機の仕様)

押出機	GT-40-A (株)プラスチック工学研究所製
形式	単軸押出機 (ノンベントタイプ)
L/D	26
CR	3.5
口径	40mmφ
スクリュウ	一条フルフライトタイプ、表面窒化銅
回転数	40rpm

駆動機 住友重機株式会社製直流式電動機 SCR-DC218B
 モーター容量 DC7.5KW (定格45A)
 ヒーター 4分割タイプ
 ダイ幅 300mm
 ダイ内樹脂温度 240℃
 引取り速度 10m/分

【0088】

(4-b) 着色

フィルム外観評価に用いた試料について、製膜開始から1時間後のフィルムを紙管に巻き取り、フィルム端面の着色を目視にて判定した。

【0089】

(5) 酸素透過量

MODERN CONTROLS INC. 製酸素透過量測定装置「MOCON OX-TRANS2/20型」を使用し、20℃、65%RHの条件下でJISK7126 (等圧法) に記載の方法に準じて測定した。

【0090】

(6) ハイズ

試料フィルムの一部を切り取り、村上色彩技術研究所製「HR-100」を使用し、ASTM D1003-61に従って測定した。

【0091】

(実施例1)

平均粒径1~5 (μm)、アスペクト比20~30、表面積9 (m^2/g)である膨潤性フッ素雲母(コープケミカル社製「ソマシフ(登録商標)ME-100」)を、8.0重量%となるように水に添加し、ヘンシェルミキサーを用いて約15分間攪拌して、無機微粒子(膨潤性フッ素雲母)水分散溶液を調製した。

【0092】

エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5モル%、含水率50重量%のEVOHペレットを図1に示したと同様の構造を有する二軸押出機の原料供給部1から投入した。脱液部(脱水スリット)2およびベント口3より排出される水分

を捕集したところ、排出量は4.0 L/時であった。さらに、微量成分添加部4より酢酸/ホウ酸/リン酸二水素カリウム水溶液からなる処理液を、微粒子分散液添加部5より上記のようにして調製した膨潤性フッ素雲母水分散液を、それぞれ添加した。

【0093】

EVOHペレットの単位時間当りの投入量は10 kg/時（含有する水の重量を含む）、無機微粒子水分散液の単位時間当りの添加量は1.25 L/時、微量成分添加部の添加量は0.25 L/時とした。このときの処理液の組成は酢酸2.2 g/L、ホウ酸30 g/L、リン酸二水素カリウム0.6 g/Lであった。

【0094】

二軸押出機の仕様を以下に示す（構成は図1と同様）。

形式	二軸押出機
L/D	45.5
口径	30 mm φ
スクリー	同方向完全嚙合型
回転数	300 rpm
モーター容量	DC 22 KW
ヒーター	13分割タイプ
ダイスホール数	5穴(3 mm φ)
押出機内樹脂温度	100℃
引取り速度	5 m/分

【0095】

押出機内での樹脂温度は100℃であり、押出機吐出後のEVOH樹脂組成物ペレットの含水率は、33重量%であった。得られたペレットを流動乾燥機を用いて100℃で25時間乾燥し、引き続き静置乾燥機を用いて100℃で15時間乾燥した結果、含水率は0.3重量%となった。乾燥後のEVOH樹脂組成物ペレットにおいて、酢酸の含有量は100 ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で270 ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で20 ppm、アルカリ金属塩の含有量はカリウムが金属換算で6 ppmであった。また、MIは

1. 5g/10分であった。

【0096】

得られた乾燥チップを用い、EVOHの単層製膜を行い、製膜品の外観および着色を評価した。製膜品の膜面を観察した結果、無機微粒子による凝集物は認められず、また、EVOHの熱劣化による着色もなく、外観は極めて良好であった。このフィルムの酸素透過度は $0.6 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ であり、無機微粒子を含有しないEVOHに比べて、約2.5倍のバリア性の改善が認められた。また、フィルムのヘイズは1.7%であり、無機微粒子を含有しないEVOHとほぼ同等の良好な品質を示した。

【0097】

(実施例2)

押出機中で添加する無機微粒子水分散液を変更する以外は実施例1と同様にし、樹脂組成物を得た。

【0098】

ここで、無機微粒子水分散液は以下のようにして調製したものをを用いた。無機層状化合物として、平均粒径 $100 \sim 2000 \text{ (nm)}$ 、アスペクト比 320 (平均)、表面積 $25 \text{ (m}^2/\text{g)}$ であるモンモリロナイト(クニミネ工業社製「クニピア(登録商標)F」)を使用し、当該無機微粒子を4重量%となるように水に添加し、ヘンシェルミキサーを用いて約15分間攪拌した。

【0099】

得られた乾燥ペレットを使用して、単層製膜試験を実施した。その結果、膜面に無機微粒子による凝集物は認められず、また、EVOHの熱劣化による着色もなく、外観は極めて良好であった。このフィルムの酸素透過度は $0.9 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ であり、無機微粒子を含有しないEVOHに比べ、約1.7倍のバリア性の改善が認められた。また、フィルムのヘイズは1.7%であり、無機微粒子を含有しないEVOHとほぼ同等の良好な品質を示した。

【0100】

(実施例3)

押出機中で添加する無機微粒子水分散液を変更する以外は実施例1と同様にし

て樹脂組成物を得た。

【0101】

ここで、無機微粒子水分散液は以下のようにして調製したものをを用いた。多孔性合成シリカとして、平均粒径 $1.4\mu\text{m}$ （コールターカウンター法）、表面積 $300(\text{m}^2/\text{g})$ 、BET法）である「サイリシア310」（富士シリシア化学（株）製）を用いた。この合成シリカを4重量%となるように水を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて15分間攪拌した。

【0102】

得られた乾燥ペレットを使用して単層製膜試験を実施した。その結果、膜面は無機微粒子による凝集物は認められず、また、EVOHの熱劣化による着色もなく、外観は極めて良好であった。このフィルムは耐ブロッキング性に優れ、錆のない良好な巻き取りロールが得られた。一方、フィルムの酸素透過度は $1.5(\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ であり、無機微粒子を含有しないEVOHと同等であった。また、ヘイズは3.0%であったが、外観上、特に問題のないレベルであった。

【0103】

（比較例1）

エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5モル%、含水率0.3重量%のEVOHペレットを実施例1と同じ押出機の原料供給部に投入し、押出機内の樹脂温度を250℃とする以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。

【0104】

EVOHペレットの単位時間当りの投入量は $10\text{kg}/\text{時}$ （含有する水の重量を含む）とした。実施例1と同様にして調製した8.0重量%のコープケミカル社製「ソマシフME-100」の水分散液を、水分散液添加部より、 $2.5\text{L}/\text{時}$ で供給した。また、酢酸 $2.2\text{g}/\text{L}$ 、ホウ酸 $30\text{g}/\text{L}$ 、リン酸二水素カリウム $0.6\text{g}/\text{L}$ の組成の処理液を単位時間当り添加量 $0.5\text{L}/\text{時}$ で添加した。

【0105】

吐出口での樹脂温度は250℃であり、押出機吐出後のEVOHは着色が激し

く、また、水分の発泡により、サンプリングできなかった。

【0106】

(比較例2)

エチレン含有量44モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体の45%メタノール溶液をケン化反応器に仕込み、苛性ソーダ/メタノール溶液(80g/L)を共重合体中の酢酸ビニル成分に対し、0.4当量となるように添加し、メタノールを添加して共重合体濃度が20%になるように調整した。60℃に昇温し反応器内に窒素ガスを吹き込みながら約4時間反応させた。4時間後、酢酸で中和し反応を停止させ、エチレン含有量44モル%、ケン化度99.5%のEVOHのメタノール溶液を得た。

【0107】

EVOH溶液を円形の開口部を有する金板から水中に押し出してストランド析出させ、切断することで直径約3mm、長さ約5mmのペレットを得た。得られたペレットは遠心分離機で脱液し、さらに大量の水を加え脱液する操作を繰り返した。

【0108】

こうして得られたペレット(含水率55重量%)3.5kgを、酢酸0.1g/L、リン酸二水素カリウム0.04g/L、ホウ酸0.7g/Lを含有する水溶液6Lに25℃で6時間浸漬した。浸漬後脱液し、得られたEVOH樹脂組成物ペレット(含水率55重量%)を流動乾燥機を用いて80℃で15時間、引き続き静置乾燥機を用いて100℃で24時間乾燥を行い、乾燥ペレット(含水率0.3%)を得た。

【0109】

得られた乾燥後のEVOHペレット中の酢酸の含有量は100ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で270ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で20ppm、アルカリ金属塩の含有量はカリウムが金属換算で10ppmであった。MIは1.5g/10分であった。

【0110】

乾燥後のEVOHペレット100重量部に、実施例1で使用した膨潤性フッ素

雲母（コープケミカル社製「ソマシフ（登録商標）ME-100」）を2重量部添加し、全体がよく混ざるようにタンブラー（NISSUI KAKO社製）で5分間混ぜた。

【0111】

得られたEVOHペレットと膨潤性フッ素雲母との混合物を実施例1と同じ押出機に投入し、押出機内樹脂温度を250℃とし、微量成分添加部および水分分散液添加部からは何も添加しなかった以外は、実施例1と同様にして押出試験を実施した。

【0112】

吐出口での樹脂温度は250℃であり、得られたペレットを流動乾燥機を用いて100℃で25時間乾燥した結果、含水率は0.3重量%であった。得られた乾燥チップを使用し、EVOHの単層製膜を行い、製膜品の外観および着色を評価した。

【0113】

その結果、無機微粒子による凝集物が膜全面に認められ、EVOHの熱劣化により、黄変が激しく、外観は不良であった。当該フィルムの酸素透過度は1.5 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)であり、無機微粒子を含有しないEVOHと同等であり、無機微粒子添加によるバリア性の改善効果は認められなかった。また、当該フィルムのヘイズは25%であった。

【0114】

(比較例3)

押出機で添加する無機微粒子を、「ME-100」から「サイリシア310」に変更する以外は、比較例2と同様に押出試験を実施した。

【0115】

その結果、無機微粒子による凝集物が膜全面に認められ、著しく外観不良のフィルムが得られた。また、ヘイズが10%であり、無機微粒子を含有しないEVOHに比べ透明性不良であった。当該フィルムの酸素透過度は1.5 ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)であった。

【0116】

(比較例 4)

エチレン含有量 44 モル% のエチレン-酢酸ビニル共重合体の 45% メタノール溶液をケン化反応器に仕込み、苛性ソーダ/メタノール溶液 (80 g/L) を共重合体中の酢酸ビニル成分に対し、0.4 当量となるように添加し、メタノールを添加して共重合体濃度が 20% になるように調整した。60℃ に昇温し反応器内に窒素ガスを吹き込みながら約 4 時間反応させた。4 時間後、酢酸で中和し反応を停止させ、エチレン含有量 44 モル%、ケン化度 99.5% の EVOH のメタノール溶液を得た。

【0117】

EVOH 溶液を円形の開口部を有する金板から水中に押し出してストランド析出させ、切断することで直径約 3 mm、長さ約 5 mm のペレットを得た。得られたペレットは遠心分離機で脱液しさらに大量の水を加え脱液する操作を繰り返した。

【0118】

こうして得られた EVOH ペレット (含水率 55 重量%) 3.5 kg を、酢酸 0.1 g/L、リン酸二水素カリウム 0.04 g/L、ホウ酸 0.7 g/L を含有する水溶液 6 L に 25℃ で 6 時間浸漬した。浸漬後脱液し、得られた EVOH 樹脂組成物ペレット (含水率 55 重量%) を流動乾燥機を用いて 80℃ で 15 時間、引き続いて静置乾燥機を用いて 100℃ で 24 時間乾燥を行い、乾燥ペレット (含水率 0.3%) を得た。

【0119】

乾燥後の EVOH 樹脂組成物ペレット中の酢酸の含有量は 100 ppm、ホウ素化合物の含有量はホウ素換算で 270 ppm、リン酸化合物の含有量はリン酸根換算で 20 ppm、アルカリ金属塩の含有量はカリウムが金属換算で 10 ppm であった。MI は 1.5 g/10 分であった。

【0120】

乾燥ペレットのみを用いて、単層製膜し膜面を評価した。その結果、外観は良好であり、着色も少ない良好なフィルムが得られた。当該フィルムの酸素透過度は $1.5 \text{ (cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm)}$ であった。ヘイズは 1.7% であった。

【 0 1 2 1 】

以上の結果を表 1 ～表 4 にまとめて示す。

【 0 1 2 2 】

(表 1) 押出条件

	無機微粒子		処理液		樹脂 温度 (℃)	含水率 (%)	
	化合物 (重量%)	分散液 添加量 (L/hr)	配合 量 (重量部)	添加量 (L/hr)		投入前	押出 直後
実施例 1	ME-100 (8.0)	1.25	2	0.25	100	50	33
	(膨潤性弗素雲母)						
実施例 2	ME-100 (4.0)	1.25	1	0.25	100	50	33
	(モンモリロナイト)						
実施例 3	シリカ 310 (4.0)	1.25	1	0.25	100	50	33
	(多孔性合成シリカ)						
比較例 1	ME-100 (8.0)	2.5	2	0.5	250	0.3	激しく 発泡
	(膨潤性弗素雲母)						
比較例 2	ME-100 (乾燥)	—	1	—	250	0.3	0.3
	(膨潤性弗素雲母)						
比較例 3	シリカ 310 (乾燥)	—	1	—	250	0.3	0.3
	(多孔性合成シリカ)						
比較例 4	—	—	—	—	250	0.3	0.3

- ・ 無機微粒子化合物名に付記した数値は、分散液濃度 (重量%)
- ・ 無機微粒子の配合量は EVOH 100 重量部に対する無機物配合量

【 0 1 2 3 】

(表2) 処理液組成

	酢酸 (g/L)	ホウ酸 (g/L)	リン酸化合物 (g/L)
実施例 1	2.2	30	KH_2PO_4 0.6
実施例 2	2.2	30	KH_2PO_4 0.6
実施例 3	2.2	30	KH_2PO_4 0.6
比較例 1	2.2	30	KH_2PO_4 0.6
比較例 2	0.1	0.7	KH_2PO_4 0.04
比較例 3	0.1	0.7	KH_2PO_4 0.04
比較例 4	0.1	0.7	KH_2PO_4 0.04

【0124】

(表 3) 樹脂組成物ペレット組成

	酢酸 (ppm)	ホウ酸 (ppm)	リン酸化合物 (ppm)	K (ppm)
実施例 1	100	270	20	6
実施例 2	100	270	20	6
実施例 3	100	270	20	6
比較例 1	(発泡のため、サンプル得られず)			
比較例 2	100	270	20	10
比較例 3	100	270	20	10
比較例 4	100	270	20	10

- ・ ホウ酸濃度はホウ素換算値
- ・ リン酸化合物濃度はリン酸根換算値
- ・ カリウム (K) 濃度は金属換算値

【 0 1 2 5 】

(表 4) 評価結果 (製膜品質)

	外観	着色	酸素透過度 (cc/m ² ・day・atm)	ヘイズ (%)
実施例 1	良好	良好	0.6	1.7
実施例 2	良好	良好	0.9	1.7
実施例 3	良好	良好	1.5	3
比較例 1	(発泡のため、サンプル得られず)			
比較例 2	凝集物	激しく着色	1.5	25
比較例 3	凝集物	良好	1.5	10
比較例 4	良好	良好	1.5	1.7

・ 外観、着色の有無は目視により確認

・ 着色「良好」は着色が認められない状態

【0 1 2 6】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明によれば、EVOHの熱劣化を抑制しながら添加した無機物をより均一化したEVOH樹脂組成物を得ることができる。また、各種添加剤を併用することにより、EVOH樹脂組成物の特性をさらに改善することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一形態の実施に用いる 2 軸押出機のシリンダとスクリュウとを示す側面図である。

【符号の説明】

- 1 原料供給部
- 2 脱液部
- 3 ベント口
- 4 微量成分添加部

5 無機微粒子（分散液）添加部

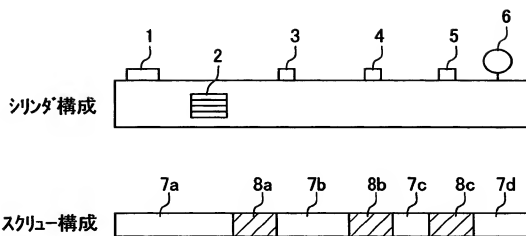
6 温度センサー

7 a、7 b、7 c、7 d フルフライトスクリュ部

8 a、8 b、8 c 逆フライトスクリュ部

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 押出機内におけるエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）への無機物の添加方法を改善し、EVOHの熱劣化を抑制しながらさらに良好な無機物の分散性を得る。

【解決手段】 押出機に含水率が0.5重量%以上のEVOHを導入し、この押出機内で、含水かつ溶融状態のEVOHに対し、無機微粒子の水分散液を配合して溶融混練する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001085]

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県倉敷市酒津1621番地
氏 名	株式会社クラレ